КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 1995, том 57, № 5, с. 718 - 729

УДК 541.18:537

ОСЦИЛЛЯЦИЯ АДСОРБЦИИ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ КАК ВОЗМОЖНАЯ ПРИЧИНА ЗАПРЕДЕЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ НИЗКОЧАСТОТНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДИСПЕРСИИ

© 1995 г. И. А. Разилов*, Н. И. Жарких**, С. С. Духин*

*Институт коллоидной химии и химии воды НАН Украины
252680, Киев, проспект Вернадского, 42

**Институт биоколлоидной химии НАН Украины
252680, Киев, проспект Вернадского, 42

Поступила в редакцию 22.02.95 г.

Традиционные теоретические модели, пренебрегающие влиянием примесных ионов, породили ошибочное представление о наличии предельного значения ($\Delta\varepsilon_{max}$) вклада дисперсной фазы $\Delta\varepsilon$ в диэлектрическую проницаемость суспензии непроводящих частиц. В результате возникло драматическое расхождение теории и экспериментов, зарегистрировавших запредельные (превосходящие $\Delta\varepsilon_{max}$) значения $\Delta\varepsilon$. Показано, что запредельные $\Delta\varepsilon$ могут быть обусловлены осцилляцией адсорбции обычных и примесных противоионов квазиравновесной части двойного электрического слоя. Низкая (но отличная от нуля) концентрация примеси (например, ионов H^+ или OH^-) не является непреодолимым препятствием для достижения запредельных $\Delta\varepsilon$. Полученные результаты показали, что обобщение существующих теоретических моделей на случай многоионных (небинарных) дисперсионных сред является одной из самых неотложных и практически важных задач теории низкочастотной поляризации двойного слоя.

Влияние примесных ионов на низкочастотную диэлектрическую дисперсию. Экспериментальное исследование низкочастотной диэлектрической дисперсии (НДД) суспензий коллоидных частиц является важным способом получения информации о поверхности. Интерпретация соответствующих экспериментальных данных осуществляется на основе той или иной теоретической модели. При этом важно, чтобы используемая модель учитывала все существенные свойства изучаемого объекта.

Низкочастотные измерения, как правило, проводят на модельных суспензиях. Дисперсионная среда таких суспензий обычно представляет собой специально созданный водный раствор, содержащий преимущественно один сорт анионов и один сорт катионов (бинарный электролит). Именно эти (и только эти) два преобладающих в объеме дисперсионной среды сорта носителей заряда учитываются при интерпретации экспериментальных результатов. Это приближение (приближение бинарного электролита) нередко используется даже применительно к системам с существенно небинарным составом дисперсионной среды (например, для природных дисперсных систем или для суспензий биологических клеток).

Столь широкое применение приближения бинарного электролита не всегда оправдано. Реальные водные растворы содержат некоторое количество примесных ионов (прежде всего – ионов H^+ и OH^-). Конечно, вклад примеси в объемную проводимость дисперсионной среды K_0 обычно пренебрежимо мал. Однако примесные ионы могут обладать повышенной способностью к адсорбции в двойном слое, что скажется на НДД.

Если с движением примесных (в объеме электролита) ионов связана существенная доля суммарного переноса заряда по ДС или между ДС и дисперсионной средой, то приближение бинарного электролита неприменимо и дисперсионную среду следует рассматривать как многоионную.

Некоторые важные особенности поляризационных процессов в многоионных (небинарных) средах уже были рассмотрены ранее [1, 2]. При этом преимущественное внимание уделялось ионам, вносящим существенный вклад в объемную проводимость K_0 и/или обеспечивающим электронейтральность в объеме дисперсионной среды. Для проявления влияния таких ионов не была обязательной повышенная их адсорбируемость в ДС. Поэтому возможная специфика граничных условий в [1, 2] учтена не была.

Обратить внимание на специфику граничных условий для многоионных сред нас вынудило драматическое расхождение между некоторыми экспериментальными результатами и традиционными теоретическими моделями, использующими приближение бинарного электролита.

Неудовлетворительное согласие теории с некоторыми экспериментальными данными. Поведение подавляющего большинства реальных дисперсных систем удовлетворительным образом объясняется в рамках представлений о концентрационном механизме поляризации ДС [3] и приближения бинарного электролита.

Для суспензии непроводящих (диэлектрических) частиц в дисперсионной среде, содержащей только два сорта ионов, теория предсказывает, что вклад дисперсной фазы в диэлектрическую проницаемость суспензии не может превышать определенного предельного значения $\Delta\varepsilon_{max}$:

$$\Delta\varepsilon(\omega) \le \Delta\varepsilon(0) \le \Delta\varepsilon_{max} = \frac{9}{16}p\varepsilon(\kappa a)^2. \qquad (1)$$

Здесь $\Delta\varepsilon(\omega)$ – частотная зависимость вклада дисперсной фазы в диэлектрическую проницаемость суспензии, ω – циклическая частота внешнего поля, $\Delta\varepsilon(0)$ – низкочастотный предел $\Delta\varepsilon(\omega)$, p – объемная доля дисперсной фазы, ε – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды, κ – обратный дебаевский радиус, a – радиус сферической непроводящей частицы. Здесь и далее предполагается, что ДС тонкий – $\kappa a \gg 1$.

Предел $\Delta\varepsilon_{max}$ соответствует крайне высокой поверхностной проводимости ДС, когда концентрационная поляризация лимитируется лишь балансом электромиграционного и диффузионного потоков противоионов ДС, а способностью дисперсионной среды обеспечить подвод (или отвод) ионов к (от) ДС можно пренебречь. Особенности строения ДС здесь роли не играют и обеспечить запредельные $\Delta\varepsilon$ не могут [3 - 6].

Однако, полученные различными исследователями экспериментальные данные [7 - 9] свидетельствуют о систематическом нарушении ограничения (1) (на рис. 2 статьи [6] сводные данные [7 - 9] приведены в форме, удобной для сопоставления с ограничением (1); аналогичный рисунок, содержащий данные [9] имеется в [10]). Такое несоответствие теории эксперименту указывает на ограниченную применимость традиционных теоретических моделей низкочастотной поляризации двойного слоя, пренебрегающих небинарностью реальных дисперсионных сред.

Мы намерены доказать, что нарушение условия (1) может получить разумное объяснение в рамках механизма концентрационной поляризации [3]. Для этого оказалось достаточно лишь отказаться от приближения бинарного электролита и учесть многоионный характер реальных дисперсионных сред.

Поляризационные процессы в небинарном электролите. Указанное в (1) предельное значение $\Delta\varepsilon_{max}$ было связано с концентрационной поляризацией всего ДС или его части. Поэтому мы намерены рассмотреть влияние примесных ионов именно на концентрационную поляризацию. По концентрационному механизму поляризуются 1) диффузный слой (слой Гуи) и 2) та часть слоя Штерна, которой присущ достаточно свободный обмен ионами с диффузным слоем. Поляризуемая по концентрационному механизму часть ДС эффективно обменивается ионами с дисперсионной средой и сохраняет квазиравновесную структуру даже после поляризации во внешнем поле. Таким образом, эту часть ДС можно назвать квазиравновесной.

Сформулированные в [3] основные уравнения, граничные условия и подходы теории концентрационной поляризации ДС не зависят от числа сортов ионов в дисперсионной среде (N). Однако, для решения исходных уравнений приходится задаваться конкретным значением параметра N. Для переменного внешнего поля из-за чисто математических трудностей до сих пор обычно подробно рассматривался лишь случай бинарного электролита ($N = 2$). В результате некоторые свойства, присущие только поляризации в идеальных (не содержащих даже примесей) бинарных электролитах, стали некритически восприниматься как общие для концентрационной поляризации в электролитах произвольного состава.

Специфика низкочастотной поляризации в многоионных (небинарных) средах исследовалась в [1, 2], где были достаточно подробно рассмотрены особенности пространственного распределения и частотной зависимости потенциала и концентраций вне поляризованного тонкого ДС. Предложенная в [1] и усовершенствованная в [2] процедура разделения традиционных для концентрационной поляризации [3] уравнений позволяет найти аналитическое решение для потенциала φ и для поляризационных добавок c_{pj} к равновесным концентрациям c_{0j} ("j" – сорт иона) в небинарном электролите (то есть при $N \ge 3$). К сходным результатам приводит и описанная в более ранней статье других авторов [11] альтернативная процедура. Однако, использованной в [11] процедуре присущи (в отличие от [2]) чрезмерная усложненность и не всегда оправданные ограничения общности (так в [11] было введено ограничение на частоту внешнего поля, оправданное для бинарных электролитов, но часто чрезмерно жесткое для $N \ge 3$).

Специфика граничных условий, связанная с небинарностью дисперсионной среды, авторами [1, 2, 11] замечена не была. Восполним этот пробел.

Граничные условия концентрационной поляризации. Граничными условиями теории концентрационной поляризации ДС, позволяющими определить эффективный дипольный момент ДС (d_φ), являются [3] уравнения баланса потоков для каждого сорта ионов в отдельности

$$\frac{d\Gamma_j}{dt} + (J_j)_{r=a} + \mathrm{div}_S I_j = 0 \quad j = 1, N. \qquad (2)$$

Здесь t – время, r – расстояние до геометрического центра частицы ($r = a$ соответствует поверхности частицы),

$$(J_j)_{r=a} = -D_j\left(\frac{\partial c_{pj}}{\partial r} + z_j c_{0j}\frac{\partial\tilde{\varphi}}{\partial r}\right)_{r=a} - \quad (3)$$

нормальный поток из объема дисперсионной среды к поверхности частицы, Γ_j и I_j – адсорбция и тангенциальный поток ионов квазиравновесной части ДС, div_S – поверхностная дивергенция, z_j и D_j – валентности и коэффициенты диффузии (для анионов $z_j < 0$), $\tilde{\varphi} = \mathrm{F}\varphi/RT$, F – число Фарадея, R – газовая постоянная, T – температура.

Для достаточно сильно заряженных частиц можно пренебречь адсорбцией коионов в двойном слое и их тангенциальными потоками. Тогда граничные условия (2) для коионов упростятся

$$(J_j)_{r=a} = 0, \quad z_j\Psi_0 > 0 \quad (4)$$

(Ψ_0 – равновесный штерновский потенциал). В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением случая сильно заряженных частиц и симметричного одновалентного электролита, т.е. потребуем выполнения условий

$$|\Psi_0| \geq 100 \text{ Мв}, \quad |z_1| = |z_2| = \ldots = |z_N| = 1. \quad (5)$$

Выражения для поверхностной дивергенции тангенциального потока I_j противоионов квазиравновесной части ДС сильно заряженной частицы можно представить в виде

$$\mathrm{div}_S(I_j) = \mathrm{div}_S(I_{Dj} + I_{Ej}) =$$
$$= -\frac{D_j R_j}{a\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\left(\frac{\partial c_{pj}}{\partial\theta} + z_j c_{0j}\frac{\partial\tilde{\varphi}}{\partial\theta}\right)_{r=a}, \quad z_j\Psi_0 < 0, \quad (6)$$

где θ – угол между связанным с центром частицы радиус-вектором и внешним полем, а обобщенный релаксационный параметр R_j равен [4]:

$$R_j = R_{dj} + R_{bj} + R_{vj}, \quad z_j\Psi_0 < 0. \quad (7)$$

R_j характеризует электромиграционный и диффузионный потоки противоионов слоя Гуи (слагаемое R_{dj}) и квазиравновесной ($\omega\tau \ll 1$) части слоя Штерна (R_{bj}), а также учитывает электроосмотический перенос противоионов слоя Гуи (R_{vj}):

$$R_{dj} = \Gamma_{d0j}/(ac_{0j}) = R_d = 2(\exp(|\tilde{\Psi}_0/2|) - 1)/\kappa a,$$
$$z_j\Psi_0 < 0 \quad (8)$$

$$R_{bj} = D_{bj}\Gamma_{b0j}/(aD_j c_{0j}), \quad z_j\Psi_0 < 0 \quad (9)$$

$$R_{vj} = \frac{6m_j}{\kappa a}(\exp(|\tilde{\zeta}/2|) - 1 -$$
$$- 2\ln((1 + \exp(|\tilde{\zeta}/2|))/2)), \quad (10)$$

Здесь Γ_{d0j} и Γ_{b0j} – равновесные значения адсорбции противоионов в слое Гуи (Γ_{d0j}) и в квазиравновесной части слоя Штерна (Γ_{b0j}); D_{bj} – коэффициент латеральной диффузии противоионов квазиравновесной части слоя Штерна, $\tilde{\zeta} = F\zeta/RT$, ζ – электрокинетический потенциал, $m_j = \varepsilon(RT/\mathrm{F})^2/(6\pi\eta D_j)$, η – вязкость.

Осцилляция адсорбции квазиравновесной части ДС (осцилляция Γ_j) связана с осцилляцией поляризационной добавки Γ_{pj}

$$\frac{\mathrm{d}\Gamma_j}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}(\Gamma_{0j} + \Gamma_{pj})}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\Gamma_{pj}}{\mathrm{d}t} = i\omega\Gamma_{pj} \quad (11)$$

(Γ_{0j} – равновесное значение Γ_j).

В силу квазиравновесного характера концентрационной поляризации должно выполняться условие локальной электронейтральности для каждого участка поляризованного ДС. Для рассматриваемого нами случая (наличие лишь концентрационного механизма поляризации ДС и непроводящие частицы), условие локальной электронейтральности ДС примет вид

$$\sum_1^N z_j\Gamma_{pj} = 0. \quad (12)$$

Ноль в правой части (12) связан с тем, что влияние поляризации объема сильно заряженной непроводящей частицы в водной дисперсионной среде пренебрежимо мало [3].

Для бинарного электролита ($N = 2$) условие (12) означает, что поляризационная добавка к адсорбции противоионов так же мала, как и поляризационная добавка к адсорбции коионов, и осцилляцией адсорбции можно пренебречь. Именно это обстоятельство в конечном счете порождает ограничение (1) для суспензии непроводящих частиц в бинарном электролите.

Осцилляция адсорбции и ограничение (1). Если осцилляция адсорбции мала, то в граничном условии (2) для противоионов достаточно учесть лишь потоки J_j и I_j. Порождающая НДД концентрационная поляризация связана с электромиграционным переносом I_{Ej} противоионов по ДС (со вторым слагаемым в выражении (6) для поверхностного потока). Величина концентрационной поляризации (с которой связана НДД) лимитируется релаксационными потоками – диффузионным потоком противоионов по ДС (I_{Dj}) и нормальным потоком (J_j), которые стремятся понизить концентрационную поляризацию. Изменить соотношение между I_{Ej} и J_j в пользу I_{Ej} можно, увеличив поверхностную проводимость (увеличив параметр R_j для противоионов). Наилучшим с точки зрения соотношения между I_{Ej} и J_j является случай очень высокой поверхностной проводимости ($R_j \gg 1$), когда влиянием нормального потока противоионов

можно пренебречь по сравнению с I_{Dj}. Однако, соотношение между I_{Ej} и I_{Dj} не зависит от R_j (в этом можно легко убедиться, взглянув на правую часть выражения (6) для потоков противоионов по ДС). Диффузионный поверхностный поток I_{Dj} лимитирует величину концентрационной поляризации, что и приводит к появлению ограничения (1).

Осцилляция адсорбции позволяет выйти за пределы ограничения (1). В этом можно убедиться на примере поляризации проводящей частицы [12].

В [12] рассматривалась НДД суспензии идеально поляризуемых (проводящих) сферических частиц в бинарном электролите. Поляризация объема идеально поляризуемой частицы приводила к накоплению значительных поляризационных зарядов (правая часть (12) становилась отличной от нуля), что порождало соответствующую осцилляцию адсорбции противоионов двойного слоя и позволяло $\Delta\varepsilon$ достигать запредельных значений. Например, для описываемого формулой (22) статьи [12] случая было справедливо неравенство $\Delta\varepsilon(0) \leq (\Delta\varepsilon(0))_{\Psi_0 \to \infty} = 729 \cdot \Delta\varepsilon_{\max}$.

В свете результатов [12] было естественно прежде всего попытаться объяснить данные [7 - 9] тем, что и для непроводящих частиц правая часть (12) может отличаться от нуля. Это возможно, если постулировать наличие тонкой проводящей оболочки вокруг использованных в [7 - 9] непроводящих частиц. Роль подобной оболочки мог бы сыграть поляризуемый по механизму связанных противоионов (без обмена) слой Штерна.

Соответствующая кинетическая модель ДС была рассмотрена в [13, 14] и (для общего случая) – в [5]. Оказалось, что поляризационные заряды поляризуемого без обмена слоя Штерна действительно могли бы обеспечить значительное влияние осцилляции адсорбции на НДД. Однако, по мере роста поверхностной проводимости квазиравновесной части ДС роль осцилляции адсорбции сходила на нет. В результате объяснить природу запредельных $\Delta\varepsilon$ не удалось [5]. Результаты [5] показали бесплодность попыток объяснить экспериментальные результаты [7 - 9], игнорируя многоионный (небинарный) состав реальных дисперсионных сред.

В связи с тем, что гипотетическая поляризация неквазиравновесной части слоя Штерна по механизму связанных противоионов (без десорбции) оказалась неспособна обеспечить значения $\Delta\varepsilon$, превосходящие $\Delta\varepsilon_{\max}$, [5], мы максимально упростили модель поляризации, исключив соответствующий механизм из дальнейшего рассмотрения.

Специфика осцилляции адсорбции в небинарных электролитах. В рассматриваемых ранее моделях (бинарный электролит), немалая осцилляция адсорбции была связана исключительно с поляризационными зарядами, возникающими вне квазиравновесной части ДС (правая часть подобного (12) условия была отлична от нуля). Однако, в более общем случае и условие (12) отнюдь не означает малости отдельных поляризационных добавок Γ_{pj}. Это возможно, если дисперсионная среда содержит более одного сорта противоионов. Простейшим случаем такого рода является трехионный электролит ($N = 3$), содержащий два сорта противоионов (один из которых может быть примесным ионом). Именно этот случай мы и будем в дальнейшем рассматривать. Для определенности присвоим этим двум сортам противоионов номера "1" и "2":

$$\Psi_0 z_{1,2} = -|\Psi_0| < 0, \quad \Psi_0 z_3 = |\Psi_0| > 0. \qquad (13)$$

В присутствии двух различных сортов противоионов и при выполнении условия (5) для потенциала (сильно заряженные частицы) (12) примет вид

$$\Gamma_{p1} + \Gamma_{p2} = -\Gamma_{p3} \approx 0. \qquad (14)$$

Условие (14) накладывает ограничение лишь на алгебраическую сумму ($\Gamma_{p1} + \Gamma_{p2}$) поляризационных добавок к адсорбции, но не на отдельные ее слагаемые Γ_{pj}, входящие в граничные условия (2) для противоионов. Соответственно, в многоионном электролите можно рассчитывать на значительную осцилляцию адсорбции квазиравновесной части ДС даже при пренебрежимо малых поляризационных зарядах объема частицы и неравновесной части ДС.

Принципиальная возможность совместить условие (12) со значительной осцилляцией адсорбции противоионов является важным качественным отличием граничных условий в реальных (небинарных) электролитах.

Выражение для осцилляции адсорбции в электролите, содержащем два сорта противоионов. Выражения для поляризационных добавок $\Gamma_{p1,2}$ можно получить из (14) в явном виде (приложение 1), воспользовавшись выражением (8) для Γ_{d0j} и равновесной изотермой адсорбции для Γ_{b0j}, например изотермой адсорбции Штерна [15, 16]

$$\Gamma_{b0j} = \frac{\Gamma_{bj}^{\max}(c_{0j}/c_{bj})\exp(|\tilde{\Psi}_0|)}{1 + (c_{0j}/c_{bj})\exp(|\tilde{\Psi}_0|)}, \quad j = 1, 2. \qquad (15)$$

Здесь $\Gamma_{bj}^{\max}$ соответствует максимально возможному значению Γ_{b0j} (насыщению), а константа c_{bj} определяется специфической энергией адсорбции.

При выводе выражения для осцилляции адсорбции было также принято во внимание традиционное для теории концентрационной поляризации условие локальной электронейтральности в объеме электролита

$$c_{01} + c_{02} = c_{03}, \quad c_{p1} + c_{p2} = c_{p3}. \qquad (16)$$

Исходя из (8), (11) и (14) - (16), мы получили (приложение 1) выражение для осцилляции адсорбций противоионов в виде

$$\frac{d\Gamma_j}{dt} = i\omega\Gamma_{pj} = i\omega(-1)^j\frac{aR_\Gamma}{c_{03}}(c_{01}c_{p2} - c_{02}c_{p1})_{r=a},$$
$$j = 1, 2, \quad (17)$$

пригодном для непосредственной подстановки в граничные условия (2) для противоионов. Для удобства записи мы ввели параметр R_Γ

$$R_\Gamma = \frac{R_d}{2} + \frac{(G_1 + R_d/2)(G_2 + R_d/2)}{R_d/2 + (c_{01}G_1 + c_{02}G_2)/c_{03}} \geq R_d, \quad (18)$$

где

$$G_j = \frac{\Gamma_{b0j}/(ac_{0j})}{1 + (c_{0j}/c_{bj})\exp(|\tilde{\Psi}_0|)}, \quad j = 1, 2. \quad (19)$$

Формула (19) весьма упрощается при ненасыщенной адсорбции

$$G_j \approx \Gamma_{b0j}/(ac_{0j}) \text{ при } (c_{0j}/c_{bj})\exp(|\tilde{\Psi}_0|) \ll 1. \quad (20)$$

Сразу обращает на себя внимание возможность достижения параметром R_Γ очень больших значений при высокой способности противоионов адсорбироваться в слое Штерна (т.е. – при G_1, $G_2 \gg 1$). Соответственно, можно рассчитывать на значительную осцилляцию адсорбции, если только не обращается в ноль разность $(c_{01}c_{p2} - c_{02}c_{p1})$. Для бинарного электролита эта разность всегда тождественно равна нулю (приложение 1), а для трехионного электролита – близка к нулю на низких частотах, если равны друг другу релаксационные параметры противоионов $R_1 \approx R_2$ (приложение 1).

Во всех остальных случаях (при $(R_1 - R_2)c_{01}c_{02} \neq \neq 0$), осцилляция адсорбции в трехионном электролите может быть велика (это зависит от R_Φ), что скажется на $\Delta\varepsilon(0)$.

Осцилляция адсорбции и концентрационная поляризация. До перехода к выводу выражения для $\Delta\varepsilon(0)$ вкратце остановимся на природе влияния осцилляции адсорбции, описываемого формулой (17).

Электромиграционные потоки противоионов $I_{E1,2}$ определяются прежде всего напряженностью внешнего поля E, диффузионные $I_{D1,2}$ – поляризационными добавками $c_{p1,2}$ к концентрациям. Осцилляция адсорбции (17) способна существенно изменить соотношение между c_{p1} и c_{p2} (при фиксированном значении суммы $c_{p1} + c_{p2}$). В результате изменятся диффузионные потоки $I_{D1,2}$: один из диффузионных потоков уменьшится, другой – увеличится, но в меньшей степени. Соответственно, при $(c_{p1} + c_{p2})$ = const осцилляция адсорбции (17) снижает полный диффузионный поток $I_{D\Sigma} = ID_1 + ID_2$. В результате баланс между $I_{E\Sigma} = I_{E1} + I_{E2}$ и $I_{D\Sigma}$ установится при более высоком значении суммы $c_{p1} + c_{p2}$, т.е. концентрационная поляризации усилится. Соответственно возрастет и низкочастотный предел $\Delta\varepsilon(0)$.

Для сокращения объема статьи мы опускаем достаточно громоздкое прямое доказательство факта снижения $I_{D\Sigma}$. В качестве косвенного доказательства укажем на приведенную ниже формулу (30) (вывод которой описан достаточно подробно): осцилляция адсорбции действительно увеличивает $\Delta\varepsilon(0)$.

Диэлектрический инкремент $\Delta\varepsilon(0)$ в небинарном электролите. Выражение для $\Delta\varepsilon(0)$ можно получить, если найти дипольный момент ДС d_φ. Эта задача максимально упростится для частного случая

$$D_1 = D_2 = D_3 = D, \quad (21)$$

когда пространственное распределение потенциала и концентраций имеет простейший вид (E – амплитуда напряженности внешнего поля)

$$\varphi = (-E(r + a^3/2r^2) + d_\varphi/r^2)\cos\theta\exp(i\omega t) \quad (22)$$

$$c_{pj} = d_j\frac{a^2}{r^2}\left(1 + (1+i)\frac{r}{r_0}\right)\exp\left(-(1+i)\frac{r}{r_0}\right)\times$$
$$\times\cos\theta\exp(i\omega t), \quad j = 1, 2, \quad (23)$$

где $r_0^2 = 2D/\omega$. c_{p3} определяется по (16) как сумма c_{p1} и c_{p2}.

Подстановка (22) - (23) в выражения (3), (6) и (17) позволяет выразить потоки и осцилляцию адсорбции через неизвестные d_φ и $D_{1,2}$. Дальнейшая подстановка полученных таким образом выражений в граничные условия (2) для противоионов "1" и "2" и в граничное условие (4) для коионов "3" приводит (приложение 2) к системе трех алгебраических уравнений для трех неизвестных.

Система линейных алгебраических уравнений для поиска d_φ максимально упрощается после замены неизвестных $D_{1,2}$ на неизвестные $x_{1,2}$, равные

$$x_1 = \frac{1}{\cos\theta\exp(i\omega t)}\frac{RT}{z_1Fa}\frac{1}{c_{03}}(c_{02}c_{p1} - c_{01}c_{p2})_{r=a}$$
$$x_2 = \frac{1}{\cos\theta\exp(i\omega t)}\frac{RT}{z_1Fa}(c_{p1} + c_{p2})_{r=a}. \quad (24)$$

Из выражения (17) видно, что x_1 (наряду с параметром R_Γ) характеризует осцилляцию адсорбции, которая пропорциональна произведению $R_\Gamma x_1$. Очевидно также, что x_2 характеризует концентрационную поляризацию.

После замены $D_{1,2}$ на $x_{1,2}$ система уравнений для поиска d_φ примет максимально удобный вид (приложение 2)

$$((1+R_1)c_{02} + (1+R_2)c_{01} + (f + iW^2R_\Gamma)c_{03})x_1 + \frac{c_{01}c_{02}}{c_{03}}(R_1 - R_2)x_2 + (R_1 - R_2)c_{01}c_{02}\frac{d_\varphi}{a^3} = (R_1 - R_2)c_{01}c_{02}\frac{3}{2}E; \quad (25)$$

$$(R_1 - R_2)x_1 + \frac{R_1c_{01} + R_2c_{02}}{c_{03}}x_2 + (c_{03} + (1+R_2)c_{02} + (1+R_1)c_{01})\frac{d_\varphi}{a^3} = (R_2c_{02} + R_1c_{01})\frac{3}{2}E; \quad (26)$$

$$0\cdot x_1 + (1+f)x_2 - c_{03}\frac{d_\varphi}{a^3} = 0. \quad (27)$$

Здесь введены обозначения

$$W = a\sqrt{\omega/2D}, \quad f = \frac{iW^2}{1+(1+i)W}. \quad (28)$$

Система уравнений (25) - (27) позволяет определить частотную зависимость дипольного момента d_φ. Найдя d_φ, можно по формуле (П. 31) работы [3] рассчитать вклад дисперсной фазы $\Delta\varepsilon(\omega)$ в проницаемость суспензии. Мы ограничимся решением более частной задачи – найдем лишь низкочастотный предел $\Delta\varepsilon(0)$. Это позволит проверить справедливость ограничения (1) для небинарных электролитов, содержащих несколько сортов противоионов.

При выполнении условия (21) выражение для низкочастотного предела $\Delta\varepsilon(0)$ можно записать в виде

$$\Delta\varepsilon(0) \approx \frac{3}{2}p\varepsilon(\kappa a)^2 \lim_{\omega\to\infty}\left(\frac{1}{W^2}\frac{\mathrm{Im}(d_\varphi)}{a^3E}\right). \quad (29)$$

Очевидно, что на каждом этапе поиска низкочастотного предела для d_φ можно пренебрегать слагаемыми порядка W^3 и более высоких степеней W: они на $\Delta\varepsilon(0)$ не влияют.

После ряда промежуточных выкладок (приложение 3) мы получаем искомое выражение

$$\Delta\varepsilon(0) = \frac{9}{16}p\varepsilon(\kappa a)^2\left(\left(\frac{c_{02}}{c_{03}}\frac{R_2}{1+R_2} + \frac{c_{01}}{c_{03}}\frac{R_1}{1+R_1}\right)^2 + 2\frac{c_{01}}{c_{03}}\frac{c_{02}}{c_{03}}\frac{(R_1-R_2)^2(1+R_\Gamma)}{(1+R_1)^2(1+R_2)^2}\right). \quad (30)$$

Присутствие R_Γ в (30) свидетельствует о некотором изменении $\Delta\varepsilon(0)$ под влиянием осцилляции адсорбции, а знак при R_Γ показывает, что $\Delta\varepsilon(0)$ увеличится. Такое влияние будет вовсе отсутствовать лишь при равенстве нулю произведения $c_{01}c_{02}(R_1 - R_2)$.

Максимальная величина диэлектрической дисперсии. Выражение (30) позволяет проверить справедливость ограничения (1) для многоионных электролитов.

Ограничение (1) было получено благодаря анализу последствий неограниченного увеличения заряда поверхности σ_f: $\Delta\varepsilon(0) \le (\Delta\varepsilon(0))_{\sigma_f=\infty} = \Delta\varepsilon_{max}$, хотя реальные значения σ_f всегда ограничены и определяются свойствами поверхности.

Чтобы показать принципиальную возможность преодоления ограничения (1) мы рассмотрели случай $G_1 = G_2 = \infty$, столь же далекий от реальности, как и $\sigma_f = \infty$. Из выражений (17) - (18) следует, что при $G_1 = G_2 = \infty$ бесконечно большой может оказаться и осцилляция адсорбции (благодаря $R_\Gamma = \infty$), если только отлично от нуля произведение $c_{01}c_{02}(R_1 - R_2)$. Важно, что большие значения $G_{1,2}$ могут быть достигнуты без адекватного увеличения $R_{1,2}$ ($R_{1,2} \ne \infty$), за счет низкой подвижности противоионов слоя Штерна ($R_{b1,2} = (D_{b1,2}/D)G_{1,2} \ne \infty$ из-за $D_{b1,2} \ll D$).

Итак, при указанных выше экстремальных условиях мы получаем оценку

$$\Delta\varepsilon(0) > \frac{9}{18}p\varepsilon(\kappa a)^2 2\frac{c_{01}}{c_{03}}\frac{c_{02}}{c_{03}} \times \frac{(R_1-R_2)^2}{(1+R_1)^2(1+R_2)^2}R_\Gamma \longrightarrow \infty \quad (31)$$

при $c_{01}c_{02}(R_1 - R_2) \ne 0$, $R_1, R_2 \ne \infty$ и $R_\Gamma \longrightarrow \infty$.

На практике параметры G_1 и G_2 (а следовательно – и R_Γ) лимитируются свойствами реальной поверхности и, следовательно, $\Delta\varepsilon(0)$ конечно. Однако, полученная оценка (31) важна, так как свидетельствует о принципиальной возможности достижения запредельных $\Delta\varepsilon$ под влиянием даже весьма незначительного количества примесных противоионов (единственное используемое при выводе (31) условие для концентраций – отличие c_{01} и c_{02} от нуля).

Поэтому можно предположить, что превосходящая ограничение (1) низкочастотная диэлектрическая дисперсия, зарегистрированная в [7 - 9], связана со значительной осцилляцией адсорбции обычных и примесных противоионов квазиравновесной части ДС.

Обусловленная примесью запредельная дисперсия в трехионном электролите при $z_1 = z_2$, $D_1 = D_2$. Использованное выше условие $G_1, G_2 \longrightarrow \infty$ предполагает возможность достижения неограниченно большой адсорбции противоионов в слое Штерна. Однако, свойства реальных поверхностей ограничивают возможные значения адсорбции. Поэтому важно оценить каким минимальным требованиям

должны удовлетворять Γ_{b01} и Γ_{b02}, чтобы влияние осцилляции адсорбции позволило (при прочих благоприятных условиях) преодолеть ограничение (1). Сложнее всего обеспечить преодоление ограничения (1) для почти бинарного электролита, когда равновесная концентрация одного из противоионов весьма мала. Именно этот случай мы и рассмотрим.

В дальнейшем для определенности будем полагать, что примесными являются противоионы "1" ($c_{01} \ll c_{02} = (c_{03} - c_{01}) \approx c_{03}$). Адсорбцию в слое Штерна будем считать ненасыщенной – G_j определяются формулой (20).

Осцилляция адсорбции обычных противоионов сопоставима с аналогичной осцилляцией противоионов примесных – (14), (17). Поэтому осцилляция адсорбции может быть значительной, лишь если не мала равновесная адсорбция примеси ($\Gamma_{01} \sim \Gamma_{02}$). В рассматриваемом нами случае симметричного электролита ($z_1 = z_2$) адсорбция примесных противоионов в диффузном слое пренебрежимо мала: $\Gamma_{b01}/\Gamma_{b02} = c_{01}/c_{02} \ll 1$. Поэтому немалая суммарная адсорбция примесных противоионов может быть обеспечена лишь за счет их высокой специфической адсорбции в слое Штерна, т.е. при выполнении условия

$$G_1 \gg (G_2 + R_d). \tag{32}$$

Кроме того, из (30) следует, что необходимо обеспечить отличие от нуля разности $(R_1 - R_2)$. Для рассматриваемого здесь случая симметричного электролита и равной подвижности обычных и примесных противоионов ($z_1 = z_2$, $D_1 = D_2$) это возможно лишь за счет ненулевой подвижности противоионов слоя Штерна:

$$0 \neq (R_1 - R_2) = (R_d + R_v + R_{b1}) - (R_d + R_v + R_{b2}) = \\ = R_{b1} - R_{b2} = D_b(G_1 - G_2)/D \approx D_b G_1/D = R_{b1}. \tag{33}$$

Выражение (30) при выполнении (33) и неравенства $c_{01} \ll c_{03}$, примет вид

$$\frac{\Delta\varepsilon(0)}{\Delta\varepsilon_{\max}} \approx \left(\frac{R_2}{1+R_2}\right)^2 + 2\frac{c_{01}}{c_{03}} R_\Gamma \frac{R_{b1}^2}{(1+R_1)^2(1+R_2)^2}. \tag{34}$$

После подстановки выражений для $R_{1,2}$ и R_Γ в (34) и анализа полученной формулы удалось установить минимальные требования к Γ_{b01} (примесь) и к Γ_{b02}, при выполнении которых можно ожидать выполнения неравенства $\Delta\varepsilon(0) > \Delta\varepsilon_{\max}$ (приложение 4):

$$\Gamma_{b01} > (ac_0/2 + (1+3m)\Gamma_{d02}) \sim (ac_0/2 + 1.5\Gamma_{d02}) \\ \Gamma_{b02} > (ac_0/2 + (0.5+3m)\Gamma_{b02}) \sim (ac_0/2 + \Gamma_{d02}). \tag{35}$$

Здесь $c_0 = c_{03}$ – концентрация электролита. При оценке правой части (35) мы учли, что для обычных ионов $m \approx 0.2$.

Умеренность минимальных (необходимых) условий (35) вселяет оптимизм в отношении перспектив объяснения запредельных экспериментальных результатов [7 - 9] в рамках модели концентрационной поляризации, учитывающей осцилляцию адсорбции обычных и примесных противоионов. Определенные сомнения возникают лишь в связи с необходимостью в обязательном порядке предполагать ненулевую подвижность адсорбированных противоионов слоя Штерна – условие (33).

Роль электроосмотического переноса ионов в запредельной НДД. Главный недостаток рассмотренного выше модельного случая (21) заключается в том, что необходимое для преодоления ограничения (1) условие $R_1 \neq R_2$ оказалось связано исключительно с латеральными потоками противоионов слоя Штерна – условие (33). Это могло породить ложное представление об обязательной связи запредельных $\Delta\varepsilon(0)$ с такими потоками.

Однако, реальная ситуация далека от условия (21). Наиболее распространенные примесные ионы H^+ и OH^- (один из которых обязательно будет противоионом) характеризуются повышенной подвижностью по сравнению со всеми прочими ионами. Соответственно, электроосмотический перенос для этих ионов намного менее эффективен, чем для обычных противоионов (параметр m_j обратно пропорционален D_j). Поэтому для частиц с немалым электрокинетическим потенциалом ζ фактически гарантировано отличие релаксационного параметра (R_1) примесного противоиона H^+ (или OH^-) от аналогичного параметра (R_2) для обычных противоионов:

$$(R_2 - R_1)_{z_1 = z_2} = R_{v2} - R_{v1} \approx R_{v2} \leq 3m_2 R_d \\ \text{при } D_1 \gg D_2 \text{ и } \zeta = \Psi_0. \tag{36}$$

Здесь мы пренебрегли потоками противоионов по слою Штерна (слагаемыми $R_{b1,2}$) и отличие R_1 от R_2 обеспечено исключительно электроосмотическим переносом.

Формула (30) позволяет оценить минимальные требования к Γ_{b01} (высокоподвижная примесь) и – к Γ_{b02} (приложение 5):

$$\Gamma_{b01} > (ac_0/2 + (1+3m_2)\Gamma_{b02}) \sim (ac_0/2 + 1.5\Gamma_{d02})$$

$$\Gamma_{b02} > \frac{ac_0}{2}\left(2 + \frac{1}{m_2} + \frac{1}{R_{v2}}\right) + \Gamma_{d02}(0.5 + 1/3m_2) \sim \\ \sim \frac{ac_0}{2}\left(7 + \frac{1}{R_{v2}}\right) + 2.5\Gamma_{d02}. \tag{37}$$

Очевидно, что минимальные условия (37) также не являются невыполнимыми, хотя требования к величине адсорбции обычных (не примесных) ионов "2" ужесточились по сравнению с (35).

Таким образом, неравенство релаксационных параметров ($R_1 \neq R_2$), которое необходимо для заметного влияния осцилляции обычных и примесных противоионов, может быть обеспечено электроосмотическим переносом противоионов диффузной обкладки и не сопровождается невыполнимым ужесточением требований к адсорбции противоионов в слое Штерна. Тем самым отпадает необходимость в допущении ненулевой подвижности противоионов слоя Штерна, которое требовалось при $D_1 = D_2$ и $z_1 = z_2$.

Однако, возникает естественный вопрос о применимости использованной при выводе (37) формулы (30) для случая $D_1 \neq D_2$.

Диэлектрический инкремент при $D_1 \neq D_2$. В наиболее общем случае (соотношение между коэффициентами диффузии D_j и валентностями z_j произвольно), распределение потенциала и концентраций вне ДС описывается формулами (6) - (21) статьи [2]. Подстановка соответствующих формул в граничные условия (2) и (4) позволяет найти d_φ и соответственно $\Delta\varepsilon(0)$.

Однако, общие формулы (6) - (21) статьи [2] весьма громоздки, что затрудняет вывод наиболее общего выражения для $\Delta\varepsilon(0)$, Поэтому мы пошли на разумный компромисс, рассмотрев практически важный случай симметричного одновалентного электролита, удовлетворяющего условию

$$D_2 \approx D_3 = D, \tag{38}$$

(D_1 – произволен и может отличаться от D). Условию (38) соответствует, например, раствор KCl ($D_K \approx D_{Cl}$), а высокоподвижными примесными противоионами “1” являются ионы H^+ (для $\Psi_0 < 0$) или OH^- ($\Psi_0 > 0$). Ни содержание примеси в растворе (c_{01}/c_{03}), ни соотношение D_1/D никак не ограничивались.

Условие $D_2 = D_3$ и одновалентность всех ионов позволили значительно упростить формулы (6) - (21) [2] и преобразовать их к виду

$$\varphi = (-E(r + a^3/2r^2) + d_\varphi/r^2)\cos\theta\exp(i\omega t) + \\ + \frac{RT}{F}\frac{(D - D_1)c_{01}}{2c_{03}D + (D_1 - D)c_{01}}\frac{c_{p1}}{c_{01}}; \tag{39}$$

$$c_{p1} = d_1\frac{a^2}{r^2}\left(1 + (1+i)\frac{r}{r_1}\right)\times \\ \times\exp\left(-(1+i)\frac{r}{r_1}\right)\cos\theta\exp(i\omega t) \tag{40}$$

$$c_{p2} = d_D\frac{a^2}{r^2}\left(1 + (1+i)\frac{r}{r_0}\right)\exp\left(-(1+i)\frac{r}{r_0}\right)\times \\ \times\cos\theta\exp(i\omega t) - \frac{c_{02}}{c_{03} + c_{02}}c_{p1}. \tag{41}$$

Здесь введено обозначение r_1

$$r_1 = \sqrt{2D_{ef\,1}/\omega}; \\ D_{ef\,1} = \frac{D_1}{1 + c_{01}(D_1 - D)/2c_{03}D} \quad - \tag{42}$$

эффективный коэффициент диффузии такого трехионного электролита (вторым эффективным коэффициентом диффузии остается величина D; с ней связан параметр r_0).

Нетрудно убедиться, что для частного случая $D_1 \longrightarrow D$ решение (39) - (41) идентично решению (22) - (23), если постулировать естественную связь между неопределенными константами интегрирования: $d_2 = \{d_D - d_1c_{02}/(c_{02} + c_{03})\}$.

Ограниченный объем статьи не позволяет сколько-нибудь подробно остановиться на промежуточных этапах вывода выражения для $\Delta\varepsilon(0)$. Поэтому кратко остановимся лишь на некоторых ключевых моментах.

Процедура поиска d_φ идентична описанной в приложениях 2 и 3, но приводит к дополнительным слагаемым в уравнениях, являющихся аналогами уравнений (25) - (27). Эти дополнительные слагаемые обращаются в ноль при $D_1 = D$.

Усложненный (по сравнению с (25) - (27)) вид исходных уравнений приводит к более громоздкому выражению для d_φ, которое мы опускаем. Отметим лишь, что получив выражение для d_φ нельзя подставлять его в выражение (29), пригодное лишь для $D_1 = D_2 = D_3$. Вместо (29) следует использовать формулу

$$\Delta\varepsilon(0) = \frac{3}{2}p\varepsilon(\kappa a)^2\frac{2c_{03} - c_{01} + D_1c_{01}/D}{2c_{03}}\times \\ \times\lim_{\omega\to 0}\left(\frac{1}{W^2}\frac{\mathrm{Im}(d_\varphi)}{a^3E}\right), \tag{43}$$

которая (как и (29)) является следствием более общей формулы (П. 31) работы [3]. Здесь W по-прежнему определяется выражением (28), а дополнительный по сравнению с (29) сомножитель равен отношению $(K_0)_{D_1}/(K_0)_{D_1 = D}$ и обращается в единицу при $D_1 = D$.

Проделав все необходимые выкладки, мы нашли низкочастотный предел мнимой части d_φ и подставили его в (43). В результате мы вновь (но применительно к более общему случаю) получили выражение (30) для $\Delta\varepsilon(0)$. Есть все основания полагать (хотя строго это еще не проверялось), что (30) справедливо для произвольных (не ограниченных даже условием (38)) значений коэффициентов диффузии ионов.

Влияние многовалентных противоионов. Отдельного рассмотрения заслуживают низкочастотные измерения в суспензиях, дисперсионная среда

которых содержит одновременно многовалентные и одновалентные противоионы. В такой суспензии можно легко обеспечить благоприятное для проявления осцилляции адсорбции соотношение релаксационных параметров R_1 и R_2 за счет повышенной способности многовалентных противоионов адсорбироваться в диффузном слое. Поэтому не исключено, что в таких суспензиях может быть измерена НДД, превосходящая $\Delta\varepsilon_{max}$ не в 1.1 - 1.2 (как в [7 - 9]), а в 2 или более раз.

Заключение. Даже незначительная примесь способна оказать существенное влияние на низкочастотную диэлектрическую дисперсию благодаря высокой способности адсорбироваться в двойном слое. Экспериментально наблюдаемое многими исследователями нарушение ограничения (1) качественно подтверждает гипотезу о значительной роли примеси и, вероятно, связано с осцилляцией адсорбции хорошо адсорбирующихся на многих поверхностях примесных противоионов H^+ или OH^-.

В ближайшее время мы намерены провести более детальное сопоставление теории с конкретными экспериментальными данными и параметрами исследуемых поверхностей.

Благодарности. Авторы благодарят фонд Сороса (грант UAF000) за предоставленную возможность выполнения данного исследования и выражают свою признательность доктору В.Н. Шилову за ценные советы при выполнении настоящего исследования, И.А. Разилов благодарит также ГКНТ Украины за финансирование некоторых аспектов данного исследования (проект 3.3/60), С.С. Духин благодарит Penkem Inc. за содействие при проведении исследований.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ ДОБАВКА К АДСОРБЦИИ ПРОТИВОИОНОВ

Адсорбция противоионов Γ_{0j} является, по определению, суммой равновесной адсорбции Γ_{d0j} в слое Гуи и адсорбции Γ_{b0j} в квазиравновесном слое Штерна: $\Gamma_{0j} = (\Gamma_{d0j} + \Gamma_{b0j})$. В силу локального равновесия поляризованного ДС, $\Gamma_{p1,2}$ связаны с изменением концентрации у внешней границы ДС и с изменением штерновского потенциала:

$$\Gamma_{pj} = (\Gamma_{d0j}+\Gamma_{b0j})_{\substack{(\Psi_0+\Psi_p)\\(c_{01}+c_{p1})_{r=a}\\(c_{02}+c_{p2})_{r=a}\\(c_{03}+c_{p3})_{r=a}}} - (\Gamma_{d0j}+\Gamma_{b0j})_{\substack{\Psi_0\\c_{01}\\c_{02}\\c_{03}}} = \Gamma_{dpj}+\Gamma_{bpj}, \quad j = 1, 2 \tag{1.1}$$

(Ψ_p – поляризационная добавка к равновесному штерновскому потенциалу Ψ_0).

Выражение (8) для Γ_{d0j} позволяет в явном виде записать поляризационную добавку к адсорбции в диффузном слое Γ_{dpj}

$$\Gamma_{dp1,2} = (\Gamma_{d01,2})_{\substack{(\Psi_0+\Psi_p)\\(c_{01}+c_{p1})_{r=a}\\(c_{02}+c_{p2})_{r=a}\\(c_{03}+c_{p3})_{r=a}}} - (\Gamma_{d01,2})_{\substack{\Psi_0\\c_{01}\\c_{02}\\c_{03}}} \approx$$

$$\approx \frac{\partial\Gamma_{d01,2}}{\partial\Psi_0}\Psi_p + \sum_{j=1}^{3}\left(\frac{\partial\Gamma_{d01,2}}{\partial c_{0j}}\right)(c_{pj})_{r=a} \approx \tag{1.2}$$

$$\approx aR_d\left((c_{p1,2})_{r=a} - c_{01,2}z_{1,2}\tilde{\Psi}_p/2 - \frac{c_{01,2}}{2c_{03}}(c_{p3})_{r=a}\right).$$

(последнее слагаемое в (1.2) связано с зависимостью κ от концентрации: $\kappa \sim \sqrt{c_{01}+c_{02}+c_{03}} = \sqrt{2c_{03}}$). При выводе (1.2) мы пренебрегли квадратичными по слабому внешнему полю слагаемыми, а также – слагаемыми, которые в $\exp(|\tilde{\Psi}_0/2|)$ раз меньше (сильно заряженные частицы), чем оставшиеся в правой части (1.2).

Аналогично, на основе изотермы адсорбции (15), можно легко получить выражение для поляризационной добавки к адсорбции в квазиравновесном слое Штерна $\Gamma_{bp1,2}$:

$$\Gamma_{bpj} = (\Gamma_{b0j})_{\substack{(\Psi_0+\Psi_p)\\(c_{01}+c_{p1})_{r=a}\\(c_{02}+c_{p2})_{r=a}\\(c_{03}+c_{p3})_{r=a}}} - (\Gamma_{b0j})_{\substack{\Psi_0\\c_{01}\\c_{02}\\c_{03}}} \approx$$

$$\approx \frac{\partial\Gamma_{d01,2}}{\partial\Psi_0}\Psi_p + \sum_{j=1}^{3}\left(\frac{\partial\Gamma_{d01,2}}{\partial c_{0j}}\right)(c_{pj})_{r=a} = \tag{1.3}$$

$$= aG_{1,2}\left((c_{p1,2})_{r=a} - c_{01,2}z_{1,2}\tilde{\Psi}_p\right),$$

где сомножитель $G_{1,2}$ задан формулой (19).

Непосредственное использование (1.2) - (1.3) в граничных условиях (2) для противоионов невозможно. Проблема заключается в том, что в (1.2) - (1.3) входит неизвестная величина – поляризационная добавка Ψ_p к штерновскому потенциалу. Определить Ψ_p помогает условие (14). Подстановка выражений (1.2) - (1.3) в условие локальной электронейтральности ДС (14)

$$0 \approx \Gamma_{p1} + \Gamma_{p2} = (\Gamma_{dp1}+\Gamma_{bp1}) + (\Gamma_{dp2}+\Gamma_{bp2}) \approx$$

$$\approx aR_d\left((c_{p1}+c_{p2})_{r=a} - (c_{01}+c_{02})z_1\tilde{\Psi}_p/2 - \right.$$

$$\left. - \frac{c_{01}+c_{02}}{2c_{03}}(c_{p3})_{r=a}\right) + aG_1\left((c_{p1})_{r=a} - c_{01}z_1\tilde{\Psi}_p\right) + \tag{1.4}$$

$$+ aG_2\left((c_{p2})_{r=a} - c_{02}z_1\tilde{\Psi}_p\right)$$

(здесь мы учли, что $z_1 = z_2$) позволяет выразить Ψ_p через поляризационные добавки к парциальным концентрациям c_{pj}

$$z_{1,2}\tilde{\Psi}_p \approx \left(\frac{(G_1 + R_d/2)\,c_{p1} + (G_2 + R_d/2)\,c_{p2}}{(G_1 + R_d/2)\,c_{01} + (G_2 + R_d/2)\,c_{02}}\right)_{r=a}. \tag{1.5}$$

При выводе выражения (1.5) мы учитывали тождества (16) для концентраций.

Последующая подстановка (1.5) в выражения (1.2) и (1.3) позволяет исключить Ψ_p. После этого можно легко найти поляризационные добавки $\Gamma_{p1,2}$.

Например, Γ_{p1} можно найти по формуле

$$\begin{aligned}\Gamma_{p1} &= (\Gamma_{dp1} + \Gamma_{bp1}) \approx aR_d\big((c_{p1})_{r=a} - c_{01}z_1\tilde{\Psi}_p/2 - \\ &- \frac{c_{01}}{2(c_{01}+c_{02})}(c_{p1}+c_{p2})_{r=a}\big) + \\ &+ aG_1\big((c_{p1})_{r=a} - c_{01}z_1\tilde{\Psi}_p\big) = \\ &= \Big(\frac{aR_d}{2}\frac{c_{02}c_{p1} - c_{01}c_{p2}}{c_{01}+c_{02}} + \\ &+ a(G_1 + R_d/2)(c_{p1} - c_{01}z_1\tilde{\Psi}_p)\Big)_{r=a},\end{aligned} \tag{1.6}$$

а из (1.5) следует

$$\begin{aligned}&(c_{p1} - c_{01}z_1\tilde{\Psi}_p)_{r=a} \approx \\ &\approx \left(\frac{(G_2 + R_d/2)\,(c_{02}c_{p1} - c_{01}c_{p2})}{(G_1 + R_d/2)\,c_{01} + (G_2 + R_d/2)\,c_{02}}\right)_{r=a}.\end{aligned} \tag{1.7}$$

Подстановка (1.7) в (1.6) непосредственно приводит к выражению (17) для Γ_{p1}. Аналогичным образом можно проверить справедливость (17) для Γ_{p2}.

С формально-математической точки зрения бинарный электролит ($N = 2$) можно представить как трехионный электролит, для которого характерно: 1) либо равенство нулю равновесной концентрации одного из двух сортов противоионов ($c_{0j} = 0$, где $j = 1$ или $j = 2$), 2) либо $(c_{01}c_{02}) \neq 0$, но все параметры ионов “1” и “2” предельно близки друг к другу (вырожденный случай; в реальных электролитах это возможно, если “1” и “2” являются ионами различных изотопов одного и того же химического элемента).

Такое формальное представление электролита бинарного в виде особого трехионного электролита не обращает параметр R_Γ в ноль. В то же время осцилляция адсорбции не зависит от математических ухищрений теоретика и должна снижаться до нуля. Это обеспечивается благодаря обращению в ноль разности $(c_{01}c_{p2} - c_{02}c_{p1})$, являющейся одним из сомножителей (17).

При $c_{0j} = 0$ из граничных условий баланса потоков обязательно следует, что $c_{pj} = 0$. Благодаря этому обращается в ноль разность $(c_{01}c_{p2} - c_{02}c_{p1})$, а с ней – и осцилляция адсорбции.

При полной идентичности всех без исключения параметров противоионов “1” и “2”, из граничных условий должно следовать тождество $(c_{p1}/c_{01}) = (c_{p2}/c_{02})$. В противном случае совершенно формальное разбиение противоионов на два идентичных “сорта” привело бы к физически значимым последствиям и свидетельствовало бы о неверных граничных условиях. Из тождества $(c_{p1}/c_{01}) = (c_{p2}/c_{02})$ непосредственно следует стремление к нулю разности $(c_{01}c_{p2} - c_{02}c_{p1})$.

Помимо описанного выше совершенно вырожденного случая (ионы “1” и “2” совершенно идентичны) заслуживает внимания случай неполного вырождения: $z_1 = z_2$ и $R_1 = R_2$, но прочие характеристики ионов “1” и “2” могут отличаться друг от друга (например, $D_1 \neq D_2$). В постоянном или очень низкочастотном ($\omega \ll D_{1,2}/a^2$) внешнем поле степень участия в поляризационных процессах противоионов “1” и “2” полностью определяется их валентностями и релаксационными параметрами $R_{1,2}$. Поэтому достаточно совпадения валентностей ($z_1 = z_2$) и релаксационных параметров ($R_1 = R_2$), чтобы обеспечить в очень низкочастотном поле приближенное равенство $(c_{p1}/c_{01}) \approx (c_{p2}/c_{02})$, даже при существенном отличии друг от друга всех прочих характеристик этих ионов (например, даже при $D_1 \neq D_2$). Соответственно, на очень низких частотах разность $(c_{01}c_{p2} - c_{02}c_{p1})$ пренебрежимо мала и осцилляция адсорбции на $\Delta\varepsilon(0)$ не повлияет. Однако, на более высоких частотах возможен сдвиг фаз между c_{p1} и c_{p2} благодаря неравенству $D_1 \neq D_2$ и, соответственно, возможно существенное влияние осцилляции адсорбции на частную зависимость $\Delta\varepsilon(\omega)$.

В описываемом уравнениями (25) - (27) частном случае $D_1 = D_2 = D_3$, из уравнения (25) непосредственно следует, что неизвестная x_1 (а с ней – разность $(c_{01}c_{p2} - c_{02}c_{p1})$ и осцилляция адсорбции) действительно обращаются в нуль при $(R_1 - R_2)c_{01}c_{02} \longrightarrow 0$. Это является косвенным свидетельством в пользу отсутствия ошибок в (25) - (27).

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

ВЫВОД УРАВНЕНИЙ (25) - (27)

Подставив (22) - (23) в выражения (3), (6) и (17), получим

$$\begin{aligned}&\frac{1}{\cos\theta\exp(i\omega t)}\frac{RT}{z_1F}(J_j)_{r=a} = \\ &= 2D\left((1+f)\,y_j + c_{0j}\frac{z_j}{z_1}\frac{d_\varphi}{a^3}\right)\end{aligned} \tag{2.1}$$

$$\frac{1}{\cos\theta\exp(i\omega t)}\frac{RT}{z_1F}\mathrm{div}_S(I_{1,2}) = = 2DR_{1,2}\left(y_{1,2}+c_{01,2}\frac{d_\varphi}{a^3}\right) \quad (2.2)$$

$$\frac{1}{\cos\theta\exp(i\omega t)}\frac{RT}{z_1F}\frac{d\Gamma_{1,2}}{dt} = = 2D\frac{R_\Gamma}{c_{03}}iW^2(c_{02,1}y_{1,2}-c_{01,2}y_{2,1}). \quad (2.3)$$

где введены обозначения

$$y_{1,2} = \frac{1}{\cos\theta\exp(i\omega t)}\frac{RT}{z_1Fa}(c_{p1,2})_{r=a}; \quad y_3 = (y_1+y_2). \quad (2.4)$$

Очевидно, что неизвестные $y_{1,2}$ и $x_{1,2}$, (24), связаны соотношениями

$$x_1 = (c_{02}y_1-c_{01}y_2)/c_{03}, \quad x_2 = (y_1+y_2). \quad (2.5)$$

После подстановки (2.1) - (2.3), уравнение (2) баланса потоков для противоионов "1" примет вид

$$iW^2R_\Gamma x_1 + (1+f+R_1)y_1 + + (1+R_1)c_{01}\frac{d_\varphi}{a^3} = R_1c_{01}\frac{3}{2}E, \quad (2.6)$$

а для противоионов "2" –

$$-iW^2R_\Gamma x_1 + (1+f+R_2)y_2 + + (1+R_2)c_{02}\frac{d_\varphi}{a^3} = R_2c_{02}\frac{3}{2}E. \quad (2.7)$$

Аналогично, подстановка выражения (2.1) в граничное условие (4) для коионов непосредственно приводит к уравнению (27). Таким образом, нам остается вывести уравнения (25) - (26), используя (27) и (2.5) - (2.7).

(26) можно получить, сложив (2.6) с (2.7) и отняв (27). Аналогично, домножив (2.6) на c_{02}, а (2.7) – на c_{01}, и вычитая одно выражение из другого, мы получили (25). Производя эти преобразования, мы дополнительно учитывали связь $x_{1,2}$ с $y_{1,2}$ (соотношение (2.5)) и тождество $c_{03} = (c_{01} + c_{02})$.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

ВЫВОД ВЫРАЖЕНИЯ (30)

Задача значительно облегчается благодаря возможности пренебрегать слагаемыми порядка W_3 и более высоких степеней W. Прежде всего, при поиске $\Delta\varepsilon(0)$ следует заменить f на произведение $iW^2 (f \approx iW^2)$.

(27) позволяет исключить неизвестное x_2, воспользовавшись выражением

$$x_2 = c_{03}\frac{d_\varphi}{a^3}\frac{1}{1+iW^2} \approx c_{03}\frac{d_\varphi}{a^3}(1-iW^2). \quad (3.1)$$

После подстановки (3.1), (25) - (26) примут вид ($W \ll 1$):

$$[(1+R_1)c_{02} + (1+R_2)c_{01} + iW^2(1+R_\Gamma)c_{03}]x_1 + + (2-iW^2)(R_1-R_2)c_{01}c_{02}\frac{d_\varphi}{a^3} \approx \approx (R_1-R_2)c_{01}c_{02}\frac{3}{2}E \quad (3.2)$$

$$(R_1-R_2)x_1 + [2(1+R_1)c_{01} + 2(1+R_2)c_{02} - - iW^2(R_1c_{01}+R_2c_{02})]\frac{d_\varphi}{a^3} \approx \approx (R_1c_{01}+R_2c_{02})\frac{3}{2}E. \quad (3.3)$$

Аналогично из (3.2) - (3.3) исключается x_1. Результатом является приближенное выражение

$$d_\varphi \approx \frac{3}{2}a^3E[c_{01}c_{02}(R_1-R_2)^2 - - (c_{01}R_1+c_{02}R_2)(c_{03}+c_{01}R_1 + + c_{02}R_2 - iW^2(1+R_\Gamma)c_{03})] : : [2c_{03}(1+R_1)(1+R_2) - iW^2(c_{01}R_1(1+R_2) + + c_{02}R_2(1+R_1)) + 2iW^2(1+R_\Gamma)(c_{01}(1+R_1) + + c_{02}(1+R_2))], \quad (3.4)$$

описывающее частотную зависимость d_φ в области очень низких частот. После подстановки (3.4) в (29) и ряда элементарных преобразований (в ходе которых по-прежнему отбрасываются слагаемые порядка W^3 и более высоких степеней W), мы получили (30).

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

ВЫВОД УСЛОВИЙ (35) и (37)

Из (34) следует, что ограничение (1) будет преодолено, если окажется справедливо неравенство

$$0 < \frac{\Delta\varepsilon(0)}{\Delta\varepsilon_{\max}} - 1 \approx \approx \frac{1}{(1+R_2)^2}\left(2\frac{c_{01}}{c_{03}}R_\Gamma\frac{R_{b1}^2}{(1+R_1)^2} - 1 - 2R_2\right). \quad (4.1)$$

Сократив первый сомножитель правой части (4.1) и учитывая очевидное неравенство $R_{b1} \le R_1 <$ $< (1 + R_1)$, из (4.1) получим условие, необходимое

для достижения запредельных $\Delta\varepsilon$

$$0 < 2\frac{c_{01}}{c_{03}}R_\Gamma\frac{R_{b1}^2}{(1+R_1)^2} - 1 - 2R_2 < < 2\frac{c_{01}}{c_{03}}R_\Gamma - 1 - 2R_2. \qquad (4.2)$$

При подстановке выражения (18) для R_Γ следует пренебречь величиной Γ_{d01}, как малой по сравнению с Γ_{b01} (условие (32)) и малой по сравнению с Γ_{d02} ($\Gamma_{d01}/\Gamma_{d02} = c_{01}/c_{02} \ll 1$):

$$2\frac{c_{01}}{c_{03}}R_\Gamma \approx \frac{2}{ac_0}\left(0.5\Gamma_{d01} + \frac{(\Gamma_{b01}+0.5\Gamma_{d01})\,(\Gamma_{b02}+0.5\Gamma_{d02})}{\Gamma_{b01}+0.5\Gamma_{d01}+\Gamma_{b02}+0.5\Gamma_{d02}}\right) \approx$$
$$\approx \frac{2}{ac_0}\left(0.5\Gamma_{d01} + \frac{\Gamma_{b01}(\Gamma_{b02}+0.5\Gamma_{d02})}{\Gamma_{b01}+\Gamma_{b02}+0.5\Gamma_{d02}}\right) \approx$$
$$\approx \frac{2/ac_0}{\Gamma_{b01}+\Gamma_{b02}+0.5\Gamma_{d02}} \times [\Gamma_{b01}(\Gamma_{b02}+0.5\Gamma_{d02}+0.5\Gamma_{d01}) + 0.5\Gamma_{d01}(\Gamma_{b02}+0.5\Gamma_{d02})] \approx \qquad (4.3)$$
$$\approx \frac{2}{ac_0}\frac{\Gamma_{b01}(\Gamma_{b02}+0.5\Gamma_{d02})}{\Gamma_{b01}+\Gamma_{b02}+0.5\Gamma_{d02}}.$$

После подстановки явного вида выражения для R_2 и выражения (4.3) для R_Γ, условие (4.2) было трансформировано к виду

$$0 < \Gamma_{b01}\left(\Gamma_{b02} - \frac{D_b}{D}\Gamma_{b02} - \frac{ac_0}{2} - (0.5+3m)\,\Gamma_{d02}\right) - (\Gamma_{b02}+0.5\Gamma_{d02})\left(\frac{D_b}{D}\Gamma_{b02} + \frac{ac_0}{2} + (1+3m)\,\Gamma_{d02}\right). \qquad (4.4)$$

Для выполнения условия (4.4) необходимо, чтобы сомножитель при Γ_{b01} был положителен. Отсюда следует необходимое условие (35) для Γ_{b02}.

При выполнении условия (35) для Γ_{b02}, из (4.4) следует условие (35) для Γ_{b01}:

$$\Gamma_{b01} > \frac{\Gamma_{b02}+0.5\Gamma_{d02}}{\Gamma_{b02} - \frac{ac_0}{2} - (0.5+3m)\,\Gamma_{d02}} \times \left(\frac{D_b}{D}\Gamma_{b02} + \frac{ac_0}{2} + (1+3m)\,\Gamma_{d02}\right) > \frac{ac_0}{2} + (1+3m)\,\Gamma_{d02}.$$

Нижний предел для Γ_{b01} соответствует $\Gamma_{b02} \longrightarrow \infty$ и (одновременно) малым $D_b\Gamma_{b02}/D$.

Очевидно, что если Γ_{b01} и Γ_{b02} будут близки к своим минимально-допустимым значениям (35) одновременно, то запредельные значения НДД достигнуты не будут. Однако, близкое к минимально-допустимому значению Γ_{b01} будет достаточным при $\Gamma_{b02} \gg \Gamma_{b01}$, а близкое к минимально-допустимому Γ_{b02} – при $\Gamma_{b01} \gg \Gamma_{b02}$.

Аналогичная процедура может быть использована и для вывода условия (37). Аналогом (4.1) здесь будет неравенство

$$0 < \frac{\Delta\varepsilon(0)}{\Delta\varepsilon_{max}} - 1 \approx \approx \frac{1}{(1+R_2)^2}\left(2\frac{c_{01}}{c_{03}}R_\Gamma\frac{R_{v2}^2}{(1+R_d)^2} - 1 - 2R_2\right), \qquad (4.5)$$

из которого можно легко получить аналог (4.2). Подставив в соответствующие условия выражение (4.3) для R_Γ и выражения (36) и (8) для R_{v2} и для R_d, можно, подобно (35), получить условие (37).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Эстрела-Льопис В.Р., Разилов И.А.* // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. № 6. С. 1155.
2. *Эстрела-Льопис В.Р., Разилов И.А.* // Коллоид. журн. 1989. Т. 51. № 4. С. 818.
3. *Духин С.С., Шилов В.Н.* Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полиэлектролитах. Киев: Наукова думка, 1974.
4. *Разилов И.А., Пендзе Г., Духин С.С.* // Коллоид. журн. 1994. Т. 56. № 5. С. 689.
5. *Разилов И.А., Духин С.С.* // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. № 3. С. 391.
6. *Grosse C., Foster K.R.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 11. P. 3073.
7. *Sasaki S., Ishikawa A., Hanai T.* // Biophys. Chem. 1981. V. 14. P. 45.
8. *Lim K.-H., Franses E.I.* // J. Colloid Interface Sci. 1986. V. 110. № 1 - 2. P. 201.
9. *Springer M.M., Korteweg A., Lyklema J.* // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1983. V. 153. № 1 - 2. P. 55.
10. *Lyklema J., Springer M.M., Shilov V.N., Dukhin S.S.* // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1986. V. 198. № 1 - 2. P. 19.
11. *Hinch E.J., Sherwood J.D., Chew W.C., Sen P.N.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1984. V. 80. № 5. P. 535.
12. *Симонов И.Н., Шилов В.Н.* // Коллоид. журн. 1977. Т. 39. № 5. С. 878.
13. *Lyklema J., Dukhin S.S., Shilov V.N.* // J. Electroanal. Chem. 1983. V. 143. № 1 - 2. P. 1.
14. *Духин С.С., Ликлема Г., Шилов В.Н. и др.* // Поверхностные силы и граничные слои жидкостей. М.: Наука, 1983. С. 73.
15. *Муллер В.М.* // Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. М.: Наука, 1974.
16. *Мартынов Г.А.* // Электрохимия. 1979. Т. 15. № 4. С. 494.